

PCT/KR 03/01678

RO, KR 20. 08. 2003

23 JUL 2004

REC'D 10 SEP 2003

WIPO PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

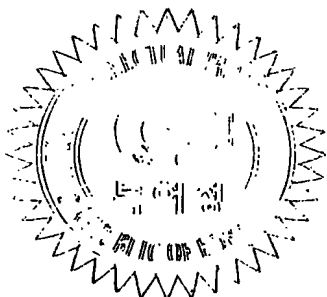
This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0049108  
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 08월 20일  
Date of Application

출원인 : 엘지전선 주식회사  
Applicant(s) LG Cable Ltd.

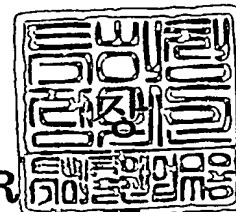
**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



2003 년 08 월 20 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.08.20
【발명의 명칭】	탈수 및 탈염소공정을 통한 광섬유 프리폼 제조방법 및 이 방법 에 의해 제조된 광섬유 프리폼 및 광섬유
【발명의 영문명칭】	METHOD OF MANUFACTURING OPTICAL FIBER PREFORM USING DEHYDRATION AND DECHLORINATION, AND OPTICAL FIBER PREFORM AND OPTICAL FIBER MANUFACTURED BY THE METHOD
【출원인】	
【명칭】	엘지전선 주식회사
【출원인코드】	1-1998-000283-2
【대리인】	
【성명】	최용원
【대리인코드】	9-1998-000658-1
【포괄위임등록번호】	2001-018764-9
【대리인】	
【성명】	이상용
【대리인코드】	9-1998-000451-0
【포괄위임등록번호】	2001-018766-3
【대리인】	
【성명】	김상우
【대리인코드】	9-2000-000210-2
【포괄위임등록번호】	2001-018768-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장기완
【성명의 영문표기】	JANG, Ki Wan
【주민등록번호】	730719-1901818
【우편번호】	156-090
【주소】	서울특별시 동작구 사당동 91-137
【국적】	KR

**【발명자】****【성명의 국문표기】**

박래혁

**【성명의 영문표기】**

PARK, Lae Hyuk

**【주민등록번호】**

650925-1156321

**【우편번호】**

150-056

**【주소】**

서울특별시 영등포구 신길6동 삼성아파트 1-510

**【국적】**

KR

**【발명자】****【성명의 국문표기】**

이찬주

**【성명의 영문표기】**

LEE, Chan Joo

**【주민등록번호】**

720927-1017216

**【우편번호】**

121-240

**【주소】**

서울특별시 마포구 연남동 383-97

**【국적】**

KR

**【심사청구】**

청구

**【취지】**

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

최용원 (인) 대리인

이상용 (인) 대리인

김상우 (인)

**【수수료】****【기본출원료】**

20 면 29,000 원

**【가산출원료】**

11 면 11,000 원

**【우선권주장료】**

0 건 0 원

**【심사청구료】**

20 항 749,000 원

**【합계】**

789,000 원

**【첨부서류】**

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

수정화학기상증착공법(Modified Chemical Vapor Deposition; MCVD)에 의하여 광섬유의 1차 튜브 내부에 클래드와 코어 증착시 광손실을 일으킬 수 있는 수산기 및 염소를 제거한 광섬유 프리폼 제조방법은 산화규소 튜브(10) 내로 반응가스 및 산소가스를 투입하면서 왕복운동하는 토치(14)를 이용하여 상기 튜브를 소결온도 이하의 온도로 가열하여 실리카 수트를 생성하는 수팅공정; 상기 튜브 내로 염소체를 포함한 혼합기체를 투입하면서 상기 수팅공정보다 낮은 온도로 가열하여 상기 실리카 수트 내의 수산기를 제거하는 탈수공정; 상기 튜브 내로 산소기체를 포함한 혼합기체를 투입하면서 상기 탈수공정보다 높고 상기 수팅공정보다 낮은 온도로 가열하여 상기 실리카 수트 내의 염소를 제거하는 탈염소공정; 및 상기 튜브를 소결온도 이상의 온도로 가열하여 실리카 수트를 소결시키는 소결공정을 포함한다.

**【대표도】**

도 4a

**【색인어】**

광섬유, 탈수, 탈염소, 프리폼

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

탈수 및 탈염소공정을 통한 광섬유 프리폼 제조방법 및 이 방법에 의해 제조된 광섬유 프리폼 및 광섬유{METHOD OF MANUFACTURING OPTICAL FIBER PREFORM USING DEHYDRATION AND DECHLORINATION, AND OPTICAL FIBER PREFORM AND OPTICAL FIBER MANUFACTURED BY THE METHOD}

## 【도면의 간단한 설명】

본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술하는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.

도 1은 수정화학기상증착(Modified Chemical Vapor Deposition; MCVD) 방식에서 종래의 실리카 입자 증착공정을 보여주는 도면.

도 2는 도 1의 과정을 통해 제작된 실리카 입자 표면의 수분과 수산기를 나타내는 도면.

도 3은 MCVD 공정에 의해 제조된 광섬유를 도시하는 단면도.

도 4a 내지 도 4d는 본 발명에 의한 광섬유 프리폼 제조공정을 순차적으로 도시하는 도면으로서, 도 4a는 수팅공정, 도 4b는 탈수공정, 도 4c는 탈염소공정 및 도 4d는 소결공정을 각각 도시한다.

도 5는 도 4b의 탈수공정 이후에 실리카 입자 표면에서 수산기가 제거되고 염소가 부착된 상태를 나타내는 도면.

도 6은 본 발명의 각 공정에 따라서 수산기 및 염소가 제거된 상태의 실리카 입자를 나타내는 도면.

도 7은 광섬유의 파장대에 따른 손실을 종래기술에 의해 제조된 것과 본 발명에 의해 제조된 것을 비교하여 도시하는 그래프.

<도면 주요 부분에 대한 부호의 설명>

10..산화규소 튜브

12..실리카 수트

14..토치

#### 【발명의 상세한 설명】

#### 【발명의 목적】

#### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

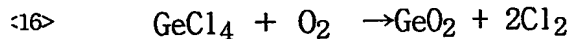
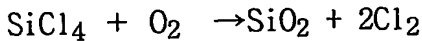
<11> 본 발명은 탈수 및 탈염소공정을 통한 광섬유 프리폼 제조방법 및 이 방법에 의해 제조된 1차 프리폼 및 광섬유에 관한 것이며, 보다 상세하게는 수정화학기상증착공법(Modified Chemical Vapor Deposition; MCVD)에 의하여 광섬유의 1차 튜브 내부에 클래드와 코어 증착시 광손실을 일으킬 수 있는 수산기 및 염소를 제거한 광섬유 프리폼 제조방법 및 그 방법으로 제조된 1차 프리폼 및 광섬유에 관한 것이다.

<12> 수정화학기상증착공법(Modified Chemical Vapor Deposition; MCVD)은 광섬유 제조공법 중 하나로서 클래드를 먼저 조성한 다음 그 내부에 코어층을 조성하는 방법을 사용한다.

<13> 이와 같은 MCVD 공법을 위해서 종래에는 도 1에 도시된 바와 같이, 합성 산화규소 튜브(1)를 선반(미도시)에 거치시킨 후 산화규소 튜브(1)를 회전시키면서 튜브 내부로  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ 와 같은 반응가스를 산소가스와 함께 불어 넣어준다. 동시에 튜브(1) 바깥에서는 안으로 투입되어지는 반응가스들이 충분히 반응되어지도록  $1600^\circ\text{C}$  이상의 온도로 가열시키는 화염버너 또는 토치(2)를 왕복운동시켜준다.

<14> 화염이 한번 왕복할 때마다 가열된 부분은 할로젠화합물(halide) 기체의 산화반응에 의하여 수트(3)가 생성이 되고 이 수트상태의 분말은 토치(2)가 진행되어나가는, 그러면서 아직 가열되어지지 않은 부분으로 이동하여 열영동현상(thermophoresis)에 의하여 튜브(2)의 안쪽 표면에 달라붙게 된다. 아래 반응식 2은 그 할로젠화합물(halide) 기체의 반응식이다.

<15> 【반응식 1】



<17> 튜브나 증착층 표면에 붙은 수트(3)는 바로 이어지는 토치(2)의 열에 의하여 소결(sintering)되어 투명한 유리층(4)이 형성된다. 이 과정이 계속적으로 반복이 되어지면 튜브 내부에 다수의 클래드층과 그 위에 다수의 코어층이 증착되어진다.

<18> 도 1에서와 같이 종래의 산화반응에서 보면, 그 산화반응이 1600℃ 이상의 고온에서 이루어지므로 반응되어진 수트(3)들은 바로 이어지는 토치(2)에 의해 소결이 거의 동시에 이루어진다. 이로 인하여 반응시 내부에 존재하는 OH기의 제거가 불가능하다.

<19> 이때 생성된 실리카 수트 내부의 원자간 결합구조가 도 2에 나타나 있으며, 도면을 참조하면 종래 방식에 의해 생성된 수트에는 다량의 OH기가 결합되어 있는 것을 알 수 있다.

<20> 도 3은 일반적인 싱글모드 광섬유의 1차 프리폼 상태를 도시하는데, 도면에서 도면부호 5는 코어, 6은 클래드층, 7은 원튜브를 나타낸다. 또한, d는 코어층의 직경을, 그리고 D는 클래드층의 직경을 각각 나타낸다.

- 21> 광섬유의 가장 중요한 특성인 광손실은 광섬유모재의 밀도차 및 조성차에 기인한 레일라이 산란 손실, 원자내 전자전이 에너지 흡수에 따른 자외선 흡수 손실, 격자 진동시 에너지 흡수에 따른 적외선 흡수 손실, 수산기의 진동에 따른 수산기 흡수 손실과 거시적 구부러짐 손실로 구성된다.
- 22> 광전송을 위해서는 광손실이 적어야 하며 1300nm 이상 1550nm 이하 파장 대역에서 광손실이 일정 수준 이하로 적으므로 광섬유를 사용할 수 있다. 그러나 1385nm 파장대에서는 수산기 흡수에 의한 광손실이 크기 때문에 지금까지 1310nm와 1550nm 파장대를 광통신 중심 파장대역으로 사용해왔다. 즉, 1310nm에서 1550nm 까지의 파장대역을 모두 사용하기 위해서는 광섬유 내의 수산기에 의한 1385nm 파장대의 흡수 손실이 1310nm 파장대의 평균적 광손실값인 0.34dB/Km 보다 적은 값을 가져야만 한다.
- 23> 게르마늄 산화물과 실리콘 산화물로 구성된 코어층은 재료 자체의 밀도차와 조성차에 기인한 레일라이 산란 손실값을 약 0.28dB/Km 정도 가지므로, 0.34dB/Km의 광손실은 레일라이 손실최소값보다 0.06dB/Km만큼만 큰, 즉 광섬유 내의 수산기의 농도가 1 ppb이하로 제어되어야만 얻을 수 있는 매우 적은 손실값에 해당한다.
- 24> 1차 프리폼 내부에 코어층과 클래드층을 증착하는 과정에서 수소를 포함한 대표적인 불순물인 수증기와 염화수소(HCl)기체는 수트 표면에 물리적 또는 화학적으로 흡착해 수산기를 만들거나 수트 내부로 흡수되어 Si-OH 결합을 형성한다고 알려져 있다. 또한 모재 내부에 존재하는 염소의 농도에 비례해 코어와 클래드층간의 굴절률의 차이가 커짐에 따라 1310nm, 1550nm 파장대의 레일라이 산란 손실이 증가할 수 있고, 소결시 증착층 내부에 존재하는 염소는 온도증가에 따라 모재내 용해도가 감소함으로써 미세 거품을 생성하게 된다. 이러한 염소



로 인해 생성된 미세거품은 구조의 미세 결함에 기인한 미시적 구부러짐 손실을 야기할 수 있다.

25> 수산기가 없는(OH-free) 싱글모드 광섬유 제조에 관련하여, 미국특허 US3,737,292, US3,823,995, US3,884,550 등에 알려진 외부기상증착공법(OVD; Outside Vapor Deposition)과 미국특허 US4,737,179, US6,131,415 등에 알려진 기상축증착공법(Vapor Axial Deposition; VAD)으로는 제조가 가능하다고 알려져 왔지만 수정화학기상증착공법(Modified Chemical Vapor Deposition; MCVD)에서는 보고되어 있지 않다. 다만 미국특허 US5,397,372에 무수소열원인 플라즈마 열원을 이용하여 수산기가 없는 싱글모드 광섬유를 제조하는 기술이 개시되어 있지만, 그 가능성 및 상업적 가치는 미비한 실정이다.

26> 또한 MCVD공법에서 수산기 제거를 위해 염소를 사용할 때, 염소가 모재 내부로 흡수될 가능성이 매우 높아 산란 손실을 일으킬 가능성이 높지만(J. Non-Crystalline Solids, vol195, 1996, p176-179), 현재까지 수산기와 염소를 동시에 제거하는 방법을 적용한 사례는 MCVD 공법 뿐만이 아니라 VAD나 OVD에서 조차 시도된 바 없다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

27> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 창안된 것으로서, 본 발명의 목적은 광 흡수손실 발생 요인인 수산기(OH)를 코어 또는 클래드 기상증착공정 후 증착층 내부로 소결은 도 미만의 낮은 온도로 염소 가스를 주입하는 탈수 공정을 적용해 제거한 1차 프리폼을 제조하여 1385nm 파장대에서 0.30dB/Km이하의 광손실을 얻는 광섬유를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

- 28> 본 발명의 다른 목적은 광산란손실 발생 요인인 염소(Cl)를 제거하기 위해 수팅 및 탈수 공정후 탈염소 공정을 행하여 염소를 제거한 1차 프리폼을 제조하여 1310nm 및 1550nm 파장대에서 광산란 손실을 감소시킨 광섬유를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- 29> 본 발명의 또 다른 목적은 상술한 방법에 의해 제조된 1차 프리폼 및 광섬유를 제공하는 것이다.
- 30> 일반적으로 종래의 수정화학기상증착법을 이용한 싱글모드 광섬유용 소재의 제조방법으로 제조된 광섬유는 1385 nm 파장대에서 수산기의 광흡수에 기인한 광손실로 인해 1340~1460nm 파장 부근에서는 전송용 광섬유로서 사용이 불가능하였다.
- 31> 증착층에 생성된 수산기를 제거하기 위해 종래에 동시에 행하던 증착과 소결 공정을 분리하여 증착후 탈수 공정을 적용하였다. 탈수 공정시 증착층에 생성된 염소는 1310nm 및 1550 nm 파장에서 산란에 의한 광손실을 증가시키기 때문에 염소를 제거하기 위해 탈수공정 후에 탈염소 공정을 적용하였다.
- 32> 탈수와 탈염소 공정을 동시에 적용한 결과 1310nm, 1385nm, 1550nm 및 1625nm 파장대의 광손실을 동시에 최소화함으로써 종래의 광섬유가 사용될 수 없었던 1280~1620nm 파장대의 어떠한 파장에서도 사용이 가능하게 되었다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

- 33> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 광섬유 프리폼 제조방법은 수정화학기상증착(Modified Chemical Vapor Deposition; MCVD) 공법을 이용하는데, 산화규소 튜브 내로 반응가스 및 산소가스를 투입하면서 왕복운동하는 토치를 이용하여 상기 튜브를 소결온도 이하의 온도로 가열하여 실리카 수트를 생성하는 수팅공정; 상기 튜브 내로 염소체를 포함한

혼합기체를 투입하면서 상기 수팅공정보다 낮은 온도로 가열하여 상기 실리카 수트 내의 수산기를 제거하는 탈수공정; 상기 튜브 내로 산소기체를 포함한 혼합기체를 투입하면서 상기 탈수공정보다 높고 상기 수팅공정보다 낮은 온도로 가열하여 상기 실리카 수트 내의 염소를 제거하는 탈염소공정; 및 상기 튜브를 소결온도 이상의 온도로 가열하여 실리카 수트를 소결시키는 소결공정을 포함한다.

- 34> 바람직하게, 상기 소결공정은 1600℃ 이하의 온도에서 수행되며, 보다 바람직하게는 1400~1600℃의 온도범위 내에서 선택된 값으로 수행된다.
- 35> 상기 탈수공정은 1200℃ 이하의 온도에서 수행되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 900~1200℃의 온도범위 내에서 선택된 값으로 수행된다.
- 36> 이때, 상기 탈수공정에서 상기 토치의 이송 속도는 700mm/min 이하로 유지되는 것이 바람직하며, 상기 탈수공정에서의 혼합기체는 적어도 염소, 헬륨 및 산소를 포함하고, 상기 혼합기체의 총유량, 각 기체의 유량 및 상대적 분압비는 일정 비율로 유지되는 것이 또한 바람직하다.
- 37> 바람직하게, 상기 탈염소공정은 상기 탈수공정보다 50℃ 이상 높고 1200℃보다 낮은 온도로 수행되며, 상기 탈염소공정에서 상기 토치의 이송 속도는 700mm/min 이하로 유지되는 것이 또한 바람직하다.
- 38> 또한, 상기 탈염소공정에서의 혼합기체는 적어도 산소 및 질소 또는 헬륨을 포함하고, 상기 혼합기체의 총유량, 각 기체의 유량 및 상대적 분압비는 일정 비율로 유지되는 것이 바람직하다.

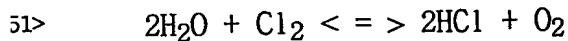
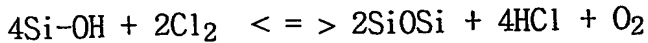
- 39> 바람직하게, 상기 소결공정을 수행할 때 상기 튜브 내에 적어도 염소를 포함하는 혼합기체를 투입하여 소결과 동시에 상기 실리카 수트 내의 수산기를 제거할 수 있다.
- 40> 이때, 상기 소결공정은 1700℃ 이상의 온도로 수행되는 것이 바람직하고, 상기 소결공정에서 상기 토치의 이송 속도는 700mm/min 이하로 유지되는 것이 또한 바람직하다.
- 41> 또한, 상기 소결공정에서 상기 튜브 내로 투입되는 혼합기체는 적어도 염소, 헬륨 및 산소를 포함하고, 상기 혼합기체의 총유량, 각 기체의 유량 및 상대적 분압비는 일정 비율로 유지되는 것이 바람직하다.
- 42> 또한, 상기 수팅, 탈수, 탈염소 및 소결과정은 원하는 두께의 클래딩층 및 코어층을 얻을 때까지 지속되며, 완성된 클래딩층 및 코어층의 직경비(D/d)는 2.0~2.5 범위 내에서 결정되는 것이 바람직하다.
- 43> 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상술한 방법에 의하여 제조된 광섬유 프리폼이 제공된다.
- 44> 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상술한 방법에 의해 제조된 광섬유 프리폼으로부터 컬랩스공정을 거쳐 완성되는 광섬유가 제공된다.
- 45> 이하 첨부된 도면을 참조로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대

변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

- 16> 본 발명은 수정화학기상증착(Modified Chemical Vapor Deposition; MCVD) 방법에 의하여 제조되는 광섬유의 수산기에 의한 흡수 손실과 염소에 의한 산란 손실을 줄이기 위해 광섬유의 일차 모재(first preform) 증착시 탈수 및 탈염소 공법을 동시에 적용한 것이다.
- 17> 기상 증착시 코어와 클래드를 만들기 위해 이용되는 가스들은 수소를 포함한 불순물을 미량 포함하고 있고 대표적인 불순물은 수증기와 염화수소 가스이다. 특히 수증기는 고온에서 실리카 입자 내부로 확산하여 화학 반응을 통해 Si-OH기를 형성한다. 또한 수증기는 유리미분체(fine glass particle : 이하 수트(soot)라 함)의 표면에 물리적 또는 화학적으로 흡착되어 분자 상태로 존재할 수 있다. 이와 같이 수증기가 수트 내에 화학결합된 상태는 도 1에 개략적으로 도시되어 있다. 예를 들어, 0.1 $\mu$ m의 직경을 갖는 입자표면 100Å에 두 개의 수산기가 존재한 경우 이때 수산기의 농도는 약 30ppb정도이다. 이는 광손실로 보면 약 0.75dB/km로 산출된다.
- 18> OVD 공정과 VAD 공정에서는 수산기를 제거하고자 다공성의 수트 상태 프리폼을 로에서 탈수 공정을 한 후 소결을 행한다. 온도가 150℃이상으로 증가할 때 수트 및 공극 표면에 물리적으로 흡착되어 있던 수분기는 휘발된다. 그러나 Si-OH 결합은 비교적 안정하여 800℃이상의 고온에서도 부분적으로 모재 내에 존재하게 되며, 잔존하는 수분의 확산과 실리카 모재와의 화학반응을 통해 Si-OH결합이 새로 생성되므로 제거하기가 매우 어렵다. 따라서 ppm 단위의 미소량의 수산기를 효과적으로 제거하기 위해서는 실리콘과 수산기 사이의 화학결합을 끊는 반응물이 필요하고, 가장 널리 알려져 있는 물질은 염소 및 염소를 포함한 기체이다.

9> 염소가스를 이용한 수산기 제거방법은 OVD, VAD법에서 탈수 공정으로 알려져 있다. 다음 반응식 2는 각각 수분과 수산기를 염소와의 화학 반응으로 제거하는 탈수 반응을 나타낸다.

50> 【반응식 2】



52> OH기의 제거는 대개 소결이 시작하는 온도인 1200℃보다 낮은 온도에서 행해야 한다. 1200℃ 이상의 온도에서는 부분적으로 소결이 진행되며, 수트 표면의 일부 용융이 일어나 수트 사이의 공극이 줄어들어 수트층 내에 염소 가스가 존재할 수 있는 공간이 줄어든다. 특히 표면이 녹아 공극을 막으면 염소체가 수트층 내부로 확산해 들어오는 것이 근본적으로 차단될 수 있다. 또한 위의 반응이 충분히 진행되려면 염소 기체가 수트층 내에 머무르는 시간이 보장되어야 한다. 위의 반응은 염소 가스를 이용한 탈수 공정시 염소 가스의 농도, 반응 온도, 반응 시간이 중요함을 나타내고 있다. 다시 말해서, 위의 화학 반응식으로부터 염소 가스의 농도가 클수록, 반응 온도가 증가할수록, 반응 시간이 길어질수록 Si-OH결합을 끊는데 효과적임을 알 수 있다.

53> 종래의 MCVD 공법은 OVD나 VAD 공정과는 달리 증착과 소결의 과정이 동시에 진행되어 수트가 형성됨과 거의 동시에 수트들이 용융되면서 치밀화되어 코어층 및 클래드층이 형성된다. 소결로 인해 치밀화된 유리층 내부의 Si-OH는 기존 MCVD 공법으로 제조한 광섬유에서는 항상 1385nm대역에서 수산기 흡수 손실을 야기한다.

- <54> 탈수 공정시 염소가스를 1차튜브 내로 주입할 때 Si-OH와 반응하지 않는 일부 염소가스는 수트내 공극 또는 수트내부로 확산해 들어가 Si-Cl결합 또는 Cl원자형태로 존재한다. 물론 탈수 공정과 무관하게 불순물로 존재하던 염산(HCl) 가스가 실리카와 반응하여 Si-Cl 결합을 형성하기도 한다. 또한 소결 후에도 외부로 확산해 빠져나가지 못하고 잔존한 일부 염소 가스는 미세 거품을 만들기 때문에 증착층 내의 Si-Cl과 염소를 제거하는 공정이 필요하다. 종래의 MCVD 공법은 탈염소에 대한 개념이 없으며 탈수기 공정을 적용해온 OVD나 VAD 공법에서조차 잔존하는 염소를 제거하는 과정은 없다고 알려져 있다.
- <55> 도 4a 내지 도 4d는 상술한 본 발명의 광섬유 프리폼 제조방법에 사용되는 광섬유모재의 증착과정을 순차적으로 도시하고 있다.
- <56> 먼저, 도 4a는 MCVD에 의한 실리카 수트(12)를 산화규소 튜브(10)의 내부표면에 증착하는 수팅공정을 도시한다. 산화규소 튜브(10)는 미도시된 선반에 거치된 상태에서 회전되며, 튜브(10)의 외부에는 토치(14)가 왕복운동 가능하도록 설치되어 있다.
- <57> 본 수팅공정에서, 튜브(10) 내부로  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ 와 같은 반응가스를 산소가스와 함께 불어 넣어주며, 토치(14)가 왕복운동하면서 튜브(10)를 가열하게 된다. 토치(14)가 왕복운동할 때마다 가열된 부분의로부터 공급되는 높은 열에 의해서 할로젠화합물(halide) 기체의 산화반응에 의해 수트가 생성되고, 수트 상태의 분말은 아직 가열되지 않은 부분으로 이동하여 열영동현상에 의해 튜브(10)의 안쪽 표면에 달라붙게 된다.
- <58> 이때, 실리카 수트를 증착하는 과정은 일반적으로 소결온도로 알려진  $1600^\circ\text{C}$ 보다 낮은 온도로 수행되며, 보다 바람직하게는 실리카 수트 증착시 할로젠화합물 기체들이 수트를 형성하는 충분한 반응 에너지를 가질 수 있도록  $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ 의 온도로 수행된다. 따라서, 토치(14)의 열에 의해 반응되어진 수트들이 열영동현상에 의하여 튜브(10) 내부에 달라붙지만 소결

이하의 온도를 유지하므로 소결이 되지 않으며 공극이 있는 상태를 유지한다. 그러므로, 수트의 곡률반경이 양의 값을 가져서 수트의 표면에 주로 존재하는 수산기를 제거하기 좋은 상태를 유지하게 한다. 이 상태에서 실리카 수트 내부에는 OH기가 결합되어 있으며, 그러한 원자간 결합구조는 도 2에 도시된 상태와 동일하다.

59> 또한, 이때에 증착되는 코어(5: 도3 참조)와 클래드(6: 도3 참조)는 직경 비율(D/d)이 2.0~2.5 범위로 유지되는 것이 바람직하다. 일반적으로 증착되는 물질의 양은  $(D/d)^2$ 에 비례하게 되는데, 이점을 고려할 때 코어(5)와 클래드(6)의 직경비율(D/d)은 가능한 한 낮을수록 좋다. 그러나, 수산기가 코어쪽으로 확산하는 것을 방지하기 위해서는 클래드층의 두께가 일정 수준 이상이 되어야 한다. 따라서, 증착원료의 절약과 수산기 확산의 억제라는 두 가지 측면을 동시에 고려할 때, 코어와 클래드의 직경비율(D/d)이 2.0~2.5 범위로 유지되는 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다.

60> 도 4b는 수팅공정 이후에 수행되는 탈수공정을 도시한다. 본 공정에서, 튜브(10) 내로 염소체를 반드시 포함하는 염소, 헬륨, 산소의 혼합 기체들이 투입되며, 튜브(10)는 지속적으로 왕복운동하는 토치(14)에 의해서 비교적 낮은 온도로 가열된다. 이때 토치(14)의 가열온도는 1200℃이하의 온도를 유지하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 증착된 실리카 수트에 부분적인 소결반응도 일어나지 않도록 대략 900~1200℃ 범위의 특정 온도를 유지하는 것이 바람직하다. 이때 혼합기체의 총유량과 각 기체의 유량 및 상대적 분압비는 일정 비율을 유지하는 것이 바람직하다.

61> 상술한 탈수반응이 충분히 진행되려면 염소기체가 수트층 내에 머무르는 시간이 보장되어야 하며, 이를 위해서 토치(14)의 이송 속도는 700mm/min 이하로 유지되는 것이 바람직하다.



- 32> 본 탈수공정을 거친 실리카 입자의 원자간 결합상태는 도 5에 도시되어 있는데, 이에 따르면 실리카 입자 내의 수산기는 모두 제거되고, 대신 염소가 결합되어 있는 것을 알 수 있다.
- 63> 도 4c는 탈수공정 이후에 수행되는 탈염소공정을 도시한다. 탈수공정에서 튜브(10) 내로 주입된 염소가스는 대부분 수산기와 반응하지만, 일부 염소가스는 수트 내의 공극으로 침투하거나 확산되어 Si-Cl 결합 또는 Cl 원자형태로 존재하게 된다. 또한, 실리카 내에는 탈수공정과 무관하게 불순물로 존재하던 염산(HCl) 가스가 실리카와 반응하여 Si-Cl 결합을 형성하기도 한다. 본 공정은 이러한 염소 기체와 염소 가스를 제거하기 위한 것으로서, 산소기체를 반드시 포함하는 혼합기체를 튜브(10) 내로 투입한 후, 토치(14)를 이용하여 소결시작 온도보다 낮은 온도범위로 튜브(10)를 가열하게 된다. 혼합기체로는 산소-헬륨 혼합기체 또는 산소-질소 혼합기체 등이 가능하다.
- <64> 본 탈염소공정에서 토치(14)의 가열온도는 탈수공정시보다 50℃ 이상 높고 1200℃보다 낮은 범위에서 선택되는 것이 바람직하다. 일반적으로, 탈수반응에서 H<sub>2</sub>O와 SiOH 사이의 수소결합을 끊거나 SiOH 내의 O-H간 결합을 끊는 에너지보다 탈염소반응에서 Si-Cl 결합을 끊고 Si-O 결합상태로 변화시키는데 필요한 에너지가 10배 이상 크다. 따라서, 탈염소공정의 온도는 탈수공정시보다 대략 50℃ 이상 높게 유지하여 더 많은 열에너지를 공급하는 것이 좋다. 하지만, 탈염소공정이 1200℃ 이상의 고온으로 수행되면 실리카 입자 사이의 공극이 막히게 되어 탈염소반응 자체의 효율을 현저하게 저하시키게 되므로, 탈염소공정 또한 탈수공정과 마찬가지로 소결 시작온도인 1200℃ 보다는 낮은 온도 범위에서 행해져야 한다.
- <65> 본 공정에서도 고순도의 산소를 포함하는 혼합기체가 탈수공정 이후 잔존하는 염소를 충분히 제거할 수 있도록 토치(14)의 이송속도를 700mm/min 이하로 유지하는 것이 바람직하다.

또한, 혼합기체는 전체 유량 및 각 기체의 개개 유량, 및 그들의 분압비를 일정 비율로 유지하는 것이 바람직하다.

- 66> 도 4d는 수탕, 탈수, 탈염소 과정 이후에 수행되는 소결과정을 도시한다. 소결과정에서는 토치(14)를 1700℃ 이상의 고온으로 유지하면서 실리카 입자를 탈수시킴과 동시에 소결시키게 된다. 이때, 튜브(10) 내로는 염소, 헬륨, 산소를 포함하는 혼합기체를 투입하며, 혼합기체의 전체 유량, 각 기체의 유량 및 이들의 분압비는 일정한 비율을 유지하는 것이 바람직하다..
- 67> 전술한 공정이 모도 소결온도 이하의 온도에서 수행되기 때문에 실리카 입자들은 다공성을 유지하는데, 본 공정에서 다공성 입자들은 1700℃ 이상의 고온의 열을 받아 소결되어 수트들이 유리화된다. 이때, 토치(14)의 이송속도는 700mm/min 이하로 유지되는 것이 바람직하다.
- 68> 이와 같은 수탕, 탈수, 탈염소 및 소결공정을 수행하면 한 층의 클래딩층이 형성되며, 이 과정은 클래딩층이 원하는 두께가 될 때까지 지속적으로 반복된다.
- 69> 또한, 클래딩층이 원하는 두께가 된 후에는, 반응물의 투입비율을 다르게 설정하여 수탕, 탈수, 탈염소 및 소결공정을 행하여 코어층을 형성하며, 코어층을 일정한 두께까지 생성하면 1차 프리폼(first preform)이 완성된다.
- 70> 상술한 바와 같은 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 1차 프리폼은 수산기와 염소의 함유량이 1ppb 이하로 줄어들게 되며, 그로 인해 수산기에 의한 광흡수 손실과 염소에 의한 광산란 손실이 크게 개선되었다.
- 71> 또한, 상술한 과정을 거쳐 완성된 1차 프리폼은 이후 컬랩스(collapse)공정 등을 거쳐 광섬유로 완성된다. 이때, 1차 프리폼의 외부 표면은 1.0mm 이상 에칭하는 것이 바람직하다.

일반적으로 프리폼의 외부표면은 토치의 가열에 의해 수산기의 함유량이 프리폼 내에서 가장 높고 각종 불순물에 노출되어 있다. 따라서, 상술한 바와 같이 프리폼의 외부 표면에 실리카를 녹이는 화학물질인 불산(HF) 등을 사용하여 화학적 에칭(chemical etching)을 행하게 되면, 프리폼 표면의 각종 불순물 및 ppm 단위로 존재하는 많은 수산기들이 제거되는 효과가 있다.

72> 도 5는 광섬유 코어에서 발생하는 1100nm에서 1700nm영역 전체에서의 손실을 나타내는 그래프이며, 도면에서 종래기술에 의해 제조된 광섬유 코어의 손실은 점선으로, 본 발명에 의해 제조된 광섬유 코어의 손실은 실선으로 나타나 있다.

73> 도 5의 그래프를 참조하면, 종래의 MCVD 방법으로 광섬유를 제조한 경우 전 파장대역에 걸쳐 광손실이 높음을 알 수 있으며, 특히 1385nm 파장대의 손실이 광섬유 사용에 매우 부적합한 정도로 높은 것을 알 수 있다. 그러나, 본 발명의 개선된 공법으로 제조된 광섬유의 경우 1385nm 대역의 OH흡수 손실 피크(peak)가 0.30dB/Km이하로 현저히 줄어들었음을 알 수 있고, 또한 1310nm와 1550nm 대역의 산란에 의한 광손실도 각각 0.34dB/Km, 0.20dB/Km이하로 기존 싱글모드 광섬유에 비해 향상되어, 1280nm~1620nm 사이의 어떠한 파장에서도 광섬유로서 제 기능을 발휘할 수 있다는 것을 알 수 있다.

74> 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

## 【발명의 효과】

- 75> 상술한 바와 같은 본 발명은 수트 증착 후 탈수공정을 적용함으로써 1385nm 파장대에서  
의 수산기에 의한 광흡수 손실을 0.30dB/Km 이하로 감소시켰으며, 탈수공정에서 증착층 내부로  
흡수된 염소를 제거하기 위한 탈염소공정을 적용함으로써, 수산기와 염소의 함량을 1ppb 이하  
까지 낮춘 1차 프리폼을 제조할 수 있게 되었다.
- 76> 이와 같이 본 발명에 의해 탈수 및 탈염소공정을 적용한 1차 프리폼으로 제조된 광섬유  
는 1385nm 파장대에서의 광흡수 손실을 0.30dB/Km 이하일 뿐 아니라, 1310nm 파장대에서의 광  
산란 손실이 0.34dB/Km 이하이며, 1550nm 파장대에서의 광산란 손실이 0.20dB/Km 이하로 낮아  
지게 되었다. 따라서, 본 발명에 따라 탈수 및 탈염소공정을 MCVD 공법에 적용함으로써, 종래  
의 광섬유에 비해 100nm 이상의 사용가능대역을 확대할 수 있으며, 1280~1620nm 사이의 어떠한  
파장에서도 사용 가능한 광섬유를 간단하고 저렴하게 제조할 수 있게 되었다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

수정화학기상증착(Modified Chemical Vapor Deposition; MCVD) 공법을 이용하여 광섬유 프리폼을 제조하는 방법에 있어서,

산화규소 튜브(10) 내로 반응가스 및 산소가스를 투입하면서 왕복운동하는 토치(14)를 이용하여 상기 튜브를 소결온도 이하의 온도로 가열하여 실리카 수트를 생성하는 수팅공정;

상기 튜브 내로 염소체를 포함한 혼합기체를 투입하면서 상기 수팅공정보다 낮은 온도로 가열하여 상기 실리카 수트 내의 수산기를 제거하는 탈수공정;

상기 튜브 내로 산소기체를 포함한 혼합기체를 투입하면서 상기 탈수공정보다 높고 상기 수팅공정보다 낮은 온도로 가열하여 상기 실리카 수트 내의 염소를 제거하는 탈염소공정; 및

상기 튜브를 소결온도 이상의 온도로 가열하여 실리카 수트를 소결시키는 소결공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

**【청구항 2】**

제 1항에 있어서,

상기 소결공정은 1600℃ 이하의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

**【청구항 3】**

제 1항에 있어서,

상기 소결공정은 1400~1600℃의 온도범위 내에서 선택된 값으로 수행되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

**【청구항 4】**

제 1항에 있어서,

상기 탈수공정은 1200℃ 이하의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

**【청구항 5】**

제 1항에 있어서,

상기 탈수공정은 900~1200℃의 온도범위 내에서 선택된 값으로 수행되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

**【청구항 6】**

제 5항에 있어서,

상기 탈수공정에서 상기 토치의 이송 속도는 700mm/min 이하로 유지되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

**【청구항 7】**

제 6항에 있어서,

상기 탈수공정에서의 혼합기체는 적어도 염소, 헬륨 및 산소를 포함하고, 상기 혼합기체의 총유량, 각 기체의 유량 및 상대적 분압비는 일정 비율로 유지되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

**【청구항 8】**

제 1항에 있어서,

상기 탈염소공정은 상기 탈소공정보다 50℃ 이상 높고 1200℃보다 낮은 온도로 수행되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

**【청구항 9】**

제 8항에 있어서,

상기 탈염소공정에서 상기 토치의 이송 속도는 700mm/min 이하로 유지되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

**【청구항 10】**

제 8항에 있어서,

상기 탈염소공정에서의 혼합기체는 적어도 산소 및 질소를 포함하고, 상기 혼합기체의 총유량, 각 기체의 유량 및 상대적 분압비는 일정 비율로 유지되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

**【청구항 11】**

제 8항에 있어서,

상기 탈염소공정에서의 혼합기체는 적어도 산소 및 헬륨을 포함하고, 상기 혼합기체의 총유량, 각 기체의 유량 및 상대적 분압비는 일정 비율로 유지되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

【청구항 12】

제 1항에 있어서,

상기 소결공정을 수행할 때 상기 튜브 내에 적어도 염소를 포함하는 혼합기체를 투입하여 소결과 동시에 상기 실리카 수트 내의 수산기를 제거하는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

【청구항 13】

제 12항에 있어서,

상기 소결공정은 1700℃ 이상의 온도로 수행되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

【청구항 14】

제 13항에 있어서,

상기 소결공정에서 상기 토치의 이송 속도는 700mm/min 이하로 유지되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

【청구항 15】

제 14항에 있어서,



상기 소결공정에서 상기 튜브 내로 투입되는 혼합기체는 적어도 염소, 헬륨 및 산소를 포함하고, 상기 혼합기체의 총유량, 각 기체의 유량 및 상대적 분압비는 일정 비율로 유지되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

【청구항 16】

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수팅, 탈수, 탈염소 및 소결과정은 원하는 두께의 클래딩층 및 코어층을 얻을 때까지 지속되며, 완성된 클래딩층 및 코어층의 직경비( $D/d$ )는 2.0~2.5 범위 내에서 결정되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

【청구항 17】

상술한 청구항 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 정의된 방법에 의하여 제조된 광섬유 프리폼.

【청구항 18】

제 17항에 있어서,

상기 광섬유 프리폼은 클래딩층 및 코어층의 직경비( $D/d$ )가 2.0~2.5의 범위 내에서 결정되는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼.

【청구항 19】

상술한 청구항 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 정의된 방법에 의하여 제조된 광섬유 프리폼으로부터 컬랩스공정을 거쳐 완성되는 광섬유.

## 【청구항 20】

수정화학기상증착(Modified Chemical Vapor Deposition; MCVD) 공법을 이용하여 광섬유 프리폼을 제조하는 방법에 있어서,

산화규소 튜브(10) 내로 반응가스 및 산소가스를 투입하면서 왕복운동하는 토치(14)를 이용하여 상기 튜브를 1400~1600℃ 범위의 온도로 가열하여 실리카 수트를 생성하는 수팅공정;

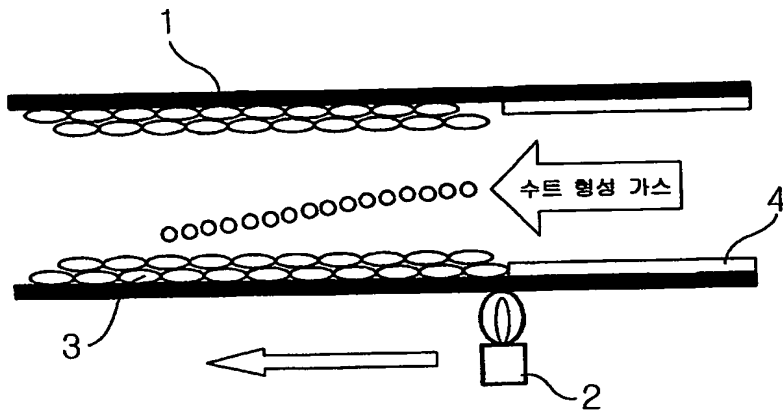
상기 튜브 내로 염소체를 포함한 혼합기체를 투입하면서 700mm/min 이하의 속도로 왕복 운동하는 토치를 이용하여 상기 튜브를 900~1200℃ 범위의 온도로 가열하여 상기 실리카 수트 내의 수산기를 제거하는 탈수공정;

상기 튜브 내로 산소기체를 포함한 혼합기체를 투입하면서 700mm/min 이하의 속도로 왕복운동하는 토치로 상기 튜브를 상기 탈수공정보다 50℃ 이상 높고 1200℃보다 낮은 온도로 가열하여 상기 실리카 수트 내의 염소를 제거하는 탈염소공정; 및

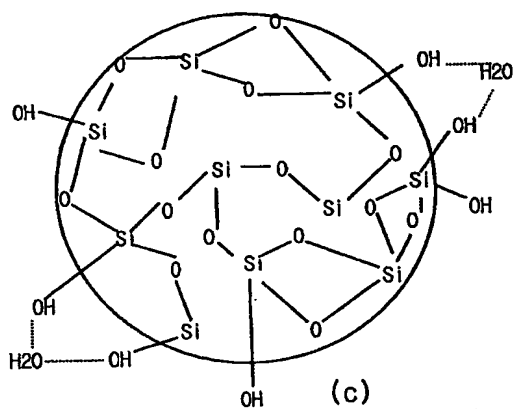
상기 튜브 내로 염소체를 포함한 혼합기체를 투입하면서 700mm/min 이하의 속도로 왕복 운동하는 토치를 이용하여 상기 튜브를 1700℃ 이상의 온도로 가열하여 실리카 수트 내의 수산기를 제거함과 동시에 소결시키는 소결공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 광섬유 프리폼 제조방법.

【도면】

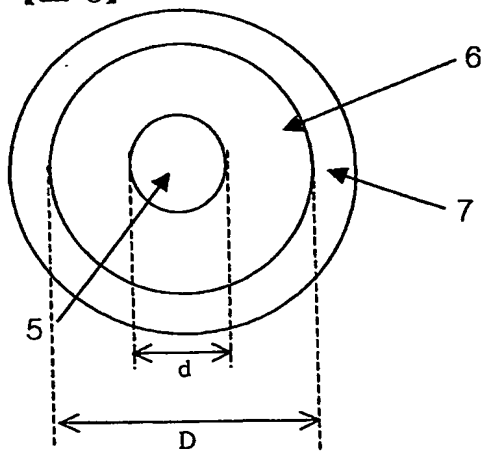
【도 1】



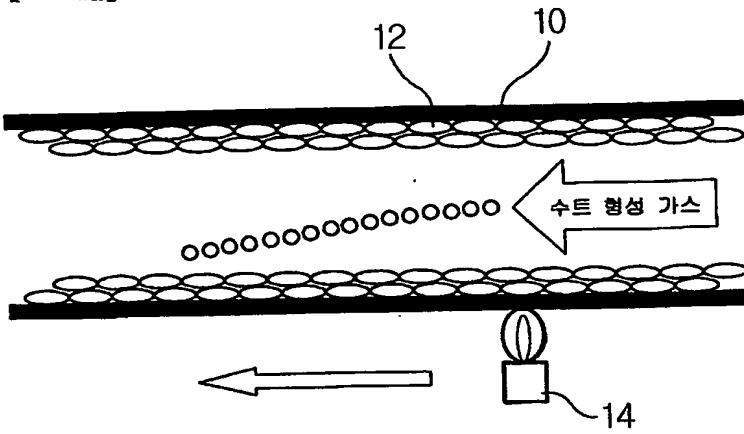
【도 2】



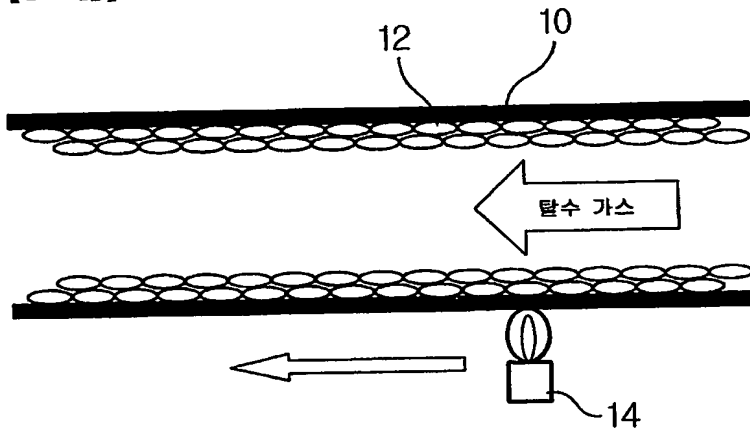
【도 3】



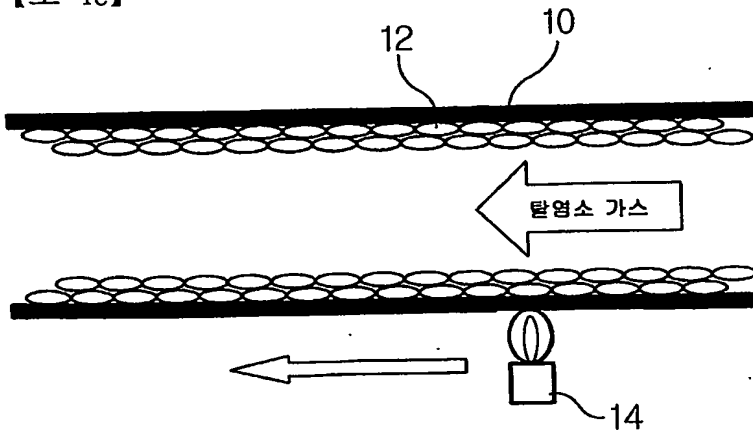
【도 4a】



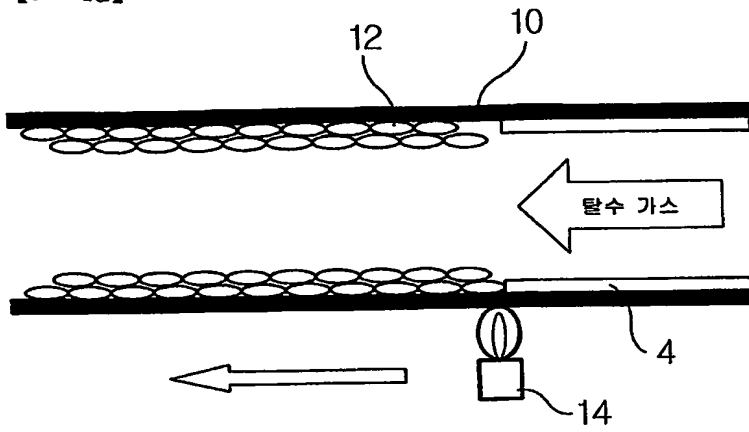
【도 4b】



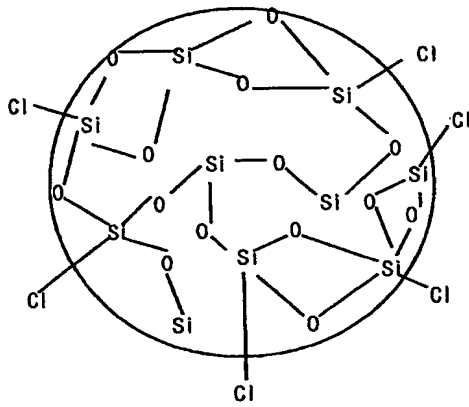
【도 4c】



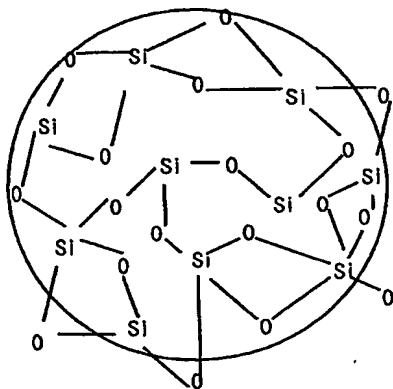
【도 4d】



【도 5】



【도 6】



【도 7】

